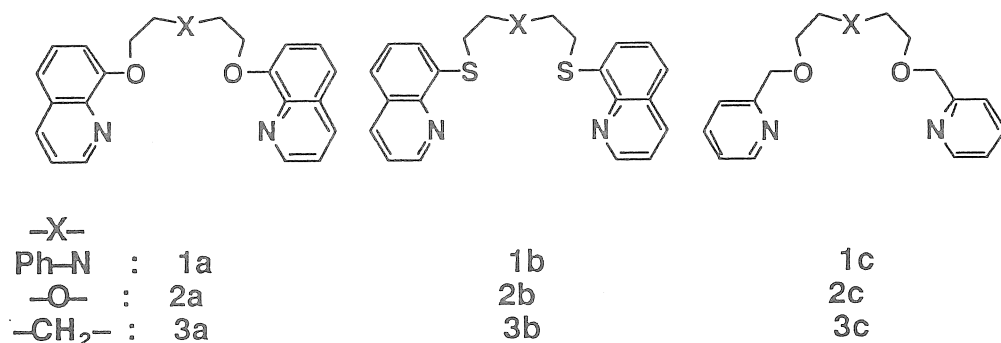


9409 高イオン選択性を持つ有機試薬の開発と、その金属イオン分離・分析への応用

助成研究者：坂本 英文(名古屋工業大学 工学部)

研究の目的： 遷移金属イオンと安定な錯体を形成することが知られている硫黄、窒素原子が同一分子上に共存するポリエーテル系化合物は、これらのヘテロ原子の特徴を兼ね備えている点から金属イオン選択性の面で錯体化学的にも非常に興味深い化合物である。しかしながらこのような多種類のヘテロ原子を同一鎖上に持つ化合物は、これまで数例報告されているにすぎなかった。そこで本研究では、単純な分子構造を持ち、配位性原子として酸素、硫黄、窒素原子を備えた非環状化合物で、特定の金属イオンに対して高いイオン選択性と錯形成能を示す有機試薬の開発と、そのイオン分離・定量への応用に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

研究の方法： 下図に示す1-3のような非環状化合物を新たに合成し、これらを用いた金属イオンの溶媒抽出により、イオン選択性、並びに錯形成能と化合物の構造との関係について調べた。そして高いイオン選択性や抽出能を持つものについては、それらをニュートラルキャリアーとするイオン選択性電極(ISE)を作製し、そのイオン応答性について検討した。



結果と考察： 上記の化合物を用いた遷移金属硝酸塩の溶媒抽出実験では、すべてものが Cu^+ 、 Ag^+ それに Hg^{2+} を抽出した。これらの化合物のうち、硫黄原子を持つ1a, 2b, 3bはいずれも、他の試薬よりもこれら三種の金属イオンを良く抽出したので、ここではさらに銀イオン抽出挙動について詳細に検討した。また、これらの化合物を用い、NPOEを膜溶媒として作製した Ag^+ -ISEでは、 Ag^+ 抽出能がさほど高くない1a, 2a, 3a, 3cが程度の差はあるものの Ag^+ に対して電極応答を示した。そのうち、1aを含む膜の Ag^+ -ISEが検出下限と直線性について最も良好な応答が認められた。このほかに、電位応答に及ぼす膜溶媒と添加塩の効果についても調べたが、その最適条件、ならびにイオン選択性等は現在検討している。

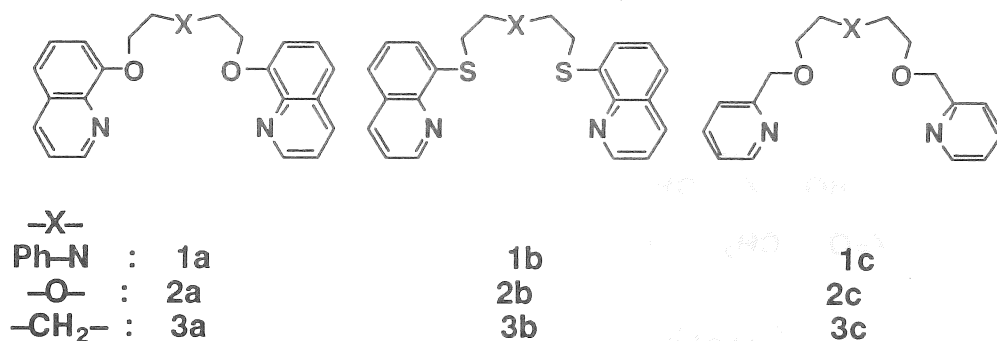
9409. 高イオン選択性を持つ有機試薬の開発と、その金属イオン分離・分析への応用

助成研究者：坂本 英文 (名古屋工業大学 工学部)

1. 研究の目的

アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンと強く相互作用する酸素原子と、遷移金属イオンと安定な錯体を形成することが知られている硫黄、窒素原子が同一分子上に共存するポリエーテル系化合物は、これらのヘテロ原子の特徴を兼ね備えている点から金属イオン選択性の面で錯体化学的にも非常に興味深い化合物である。しかしながらこのような多種類のヘテロ原子を同一鎖上に持つ化合物は合成が複雑で、合成中間体も毒性が高いため、これまで数例報告されているにすぎなかった。¹⁾ 申請者らは以前、同一鎖上に硫黄原子と窒素原子が共存する環状と非環状のポリアザポリチオエーテル誘導体を合成し、それらを用いたアルカリ金属、アルカリ土類金属、それに数種の重金属イオンの溶媒抽出を行ったところ、4つの硫黄原子と1つの窒素原子を持つ環状と非環状のモノアザテトラチアエーテル誘導体がいずれも銀(I)イオンを選択的に効率良く抽出することを見出した。²⁾

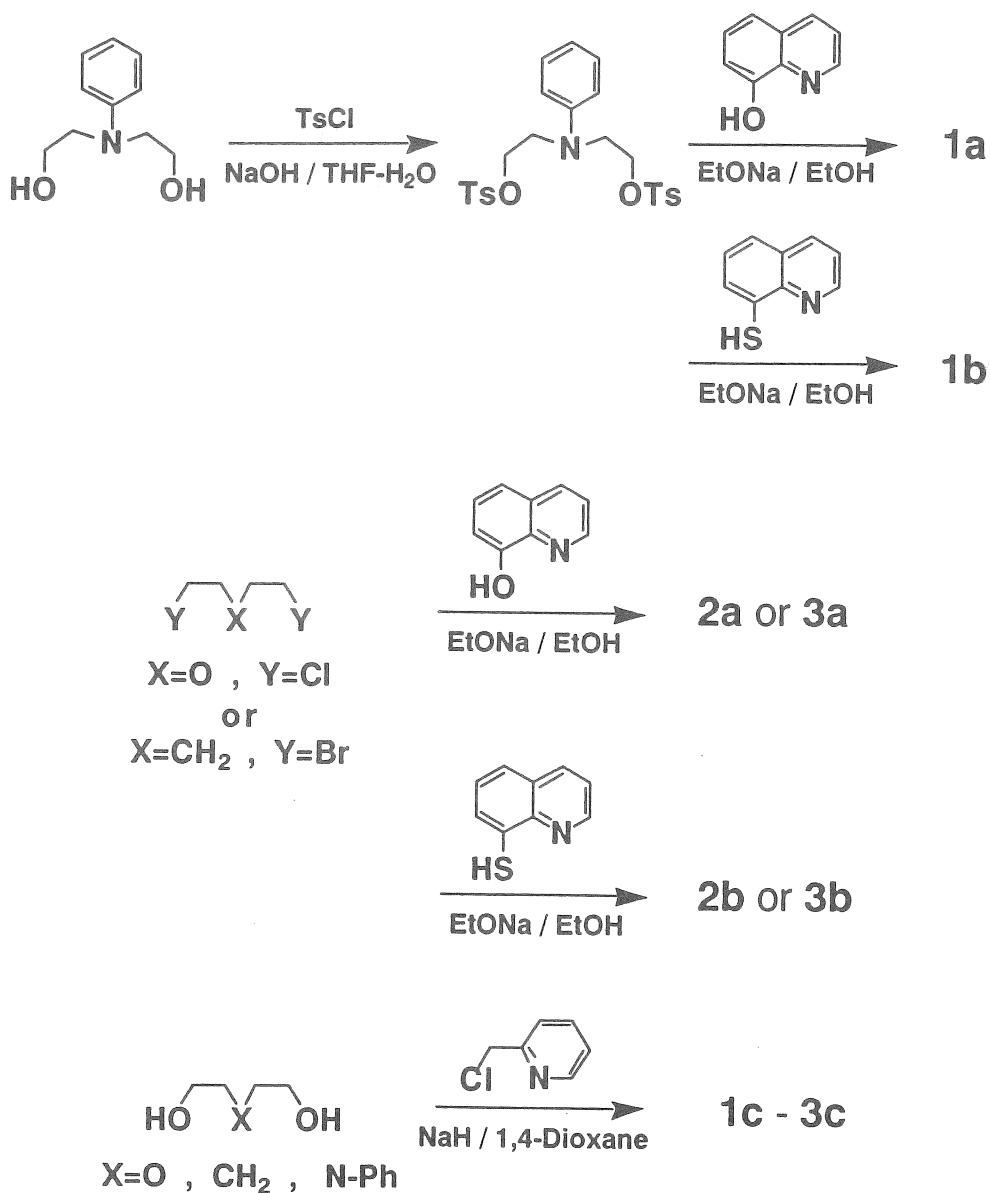
そこで本研究では、特定の金属イオンに対して高いイオン選択性と錯形成能を持つ有機試薬の開発を目指して1-3の様な両末端に重金属イオンと効果的に相互作用するピリジル基や8-キノリルオキシ基または、8-キノリルチオ基等を持ち、架橋部分に配位性原子として酸素、硫黄、窒素原子を備えた非環状化合物を新たに合成し、これらを用いた金属イオンの溶媒抽出により、イオン選択性、並びに錯形成能と化合物の構造との関係について調べた。³⁾そして高いイオン選択性や抽出能を持つものについては、それらをニュートラルキャリアーとするイオン選択性電極(ISE)を作製し、そのイオン応答性について検討したので併せて報告する。



2. 研究方法

2. 1. 試薬

本研究で用いたポリエーテル類は次のような経路で合成した。



Scheme Syntheses of polyether derivatives

2. 2. 金属イオンの溶媒抽出

合成したポリエーテル類を用いた重金属イオンの溶媒抽出は、次のような方法により行った。

50mlの遠沈管に試薬を溶かした1,2-ジクロロエタン溶液とCu⁺とAg⁺以外の一種類の金属硝酸塩を含むMES-KOH緩衝溶液でpH6.0に調節した水溶液を共に5ml入れ25.0±0.2℃で1時間振とうした。Cu⁺の抽出ではCu(NO₃)₂を水相に溶かし、硫酸ヒドロキシルアミンを添加してCu²⁺をCu⁺に還元した溶液を用いた。また、Ag⁺の抽出はCHES-水酸化テトラメチルアンモニウム緩衝溶液によりpH9.0に調節したもので行った。

有機相中に抽出された金属イオンの濃度は原子吸光法とICP-AES (Hg²⁺, Tl⁺それにPb²⁺)により水相中の残存イオン濃度を測定して求めた。なお、本研究で用いたいずれの試薬も水中には殆ど分配しなかった。

2. 3. 銀(I)イオンの抽出定数の測定

Ag⁺の抽出定数は、一定のAg⁺濃度でpH9.0の水相と、異なる濃度の試薬を含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いて上記と同様の方法により測定した。

Ag⁺の抽出挙動に及ぼす対陰イオンの影響は、水相中にピクリン酸を添加して調べた。

2. 4. 銀(I)イオン選択性電極の測定

2. 4. 1. 電極感応膜の調製

ポリ塩化ビニル(PVC)50mg、可塑剤125mg、ポリエーテル3mg、必要に応じて添加塩0.5mgを5mlのサンプル管に入れ、THFに溶解した後、内径2.3cmのペトリ皿に移し、溶媒を自然乾燥させて製膜した。使用した可塑剤を以下に示す。

NPOE: 2-ニトロフェニルフェニルエーテル

DOS: セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)

TEHP: リン酸トリス(2-エチルヘキシル)

2. 4. 2. 電極測定

作製したPVC膜は直径5mmの円盤状に切り取りPVCの円筒である電極本体の先端に取り付けた。イオン選択性電極の構成は次のようである。なお、試料溶液のpHは緩衝液で調節した。

Ag-AgCl | 0.01M AgNO₃ | PVC膜 | 試料溶液 | 塩橋 | 1M NH₄NO₃ | 3M KCl |

Ag-AgCl

3. 結果と考察

3. 1. 金属イオンの溶媒抽出

合成したポリエーテル類による重金属イオンの硝酸塩の抽出結果をTable 1にまとめ

た。これらの金属イオンのうち、ソフトなイオンであるCu⁺、Ag⁺それにHg²⁺はすべての試薬により水相から有機相に抽出された。これは、試薬の両末端のピリジン環、あるいは、キノリン環の窒素原子と金属イオンとの強い相互作用による高い錯形成能に依存している。3-フェニル-3-アザペンタン誘導体についてみると、ソフトなドナー原子である硫黄原子を含む**1b**がこれらの三種の金属イオンに対して**1a**と**1c**よりも著しく高い抽出性を示し、**1a**と**1c**は末端のヘテロ環の違いにも関わらず、ほぼ等しいイオン抽出性を持つ。ソフトなドナー原子である硫黄原子を持つ試薬**1b, 2b, 3b**はいずれも、他の試薬よりもこれらの金属イオンを良く抽出した。特にCu⁺に対する高い抽出性は、すでにいくつか報告されている非環状のポリチオエーテルでも見られるように、クラスb属の金属イオンに対する硫黄原子の高い親和性に基づくものである。

その他の金属イオンについては、Pb²⁺が**1b**と**3b**に、そしてCu²⁺が**2b**にわずかに抽出された以外は、いずれの金属イオンも殆ど抽出されなかった。

3. 2. 銀(I)イオンの抽出挙動

Ag⁺の抽出定数(K_{ex})の測定は硝酸銀濃度を一定に保ち、試薬濃度を変化させて求めた。有機相に抽出される錯体組成をAgL_nNO₃とする(Lは抽出試薬)と、Ag⁺の分配定数(D)と抽出定数の間には次の関係が成り立つ。

$$\log \frac{D}{[\text{NO}_3]} = \log K_{ex} + m \log [\text{ligand}]_o \quad (1)$$

ここで添字の"o"は有機相を意味し、抽出定数(K_{ex})は式(1)の $\log D/[\text{NO}_3]$ と $\log [\text{ligand}]_o$ との関係からグラフにより求まる。すべての試薬について式(1)の $m = 1$ の直線関係が得られることから、Ag⁺と試薬は1:1の比で有機相中に抽出されることがわかる。得られた抽出定数はTable 2にまとめた。上記のようにチオエーテル誘導体が他の試薬より著しく高いAg⁺抽出能を持ち、その抽出し易さは**2b** ≥ **1b** > **3b**の順であった。末端に同種のヘテロ環を持つポリエーテル類についてAg⁺抽出能を比較すると、8-キノリルオキシ基を持つものでは**1a, 2a** > **3a**であり、8-キノリルオキシ基の代わりに2-ピリジルオキシ基を持つものでも同様に**1c, 2c** > **3c**と、その抽出能は架橋部分に対応して低下している。

また、水相へのピクリン酸の添加による抽出挙動の変化を、硝酸塩の抽出時と同様の操作に加え、試薬濃度を一定に保ち、ピクリン酸濃度を変化させた場合についても併せて検討した。ピクリン酸濃度と抽出定数の間には次のような関係が成り立つ。

$$\log \frac{D}{[\text{ligand}]} = \log K_{ex} + n \log [\text{Pic}]_o \quad (2)$$

ここで n は抽出錯体中の試薬とAg⁺の錯イオンに対するピクリン酸イオンの比である。(2)式の $\log D/[\text{ligand}]$ と $\log [\text{Pic}]_o$ との関係からすべての試薬について $n = 1$ が得られ、抽出定数も試薬濃度を変化させて得られた値とほぼ等しい値が得られたことから、これらの試薬は

いずれもAg⁺および対陰イオンと1:1:1の組成で抽出されることがわかる(Table 2)。どの試薬についてもピクリン酸の添加によりAg⁺抽出能が著しく増加したが、これは、抽出されるAg⁺-ポリエーテル錯イオンの対陰イオンであるピクリン酸イオンの脂溶性が硝酸イオンよりも非常に高いためである。

3. 3. 銀(I)イオン選択性電極(Ag⁺ISE)の測定

上記のように本研究で合成したポリエーテル類はCu⁺, Ag⁺, Hg²⁺を有機相中に良く抽出することから、これらの金属イオンとかなり安定な錯体を形成することが予想される。そこで、これらの試薬をAg⁺ISEのニュートラルキャリアーとして用い、種々の膜溶媒と添加塩を含む感応膜についてそのAg⁺応答性を検討した。これらの試薬はすべて末端のヘテロ環中に窒素原子を持つために、低いpH領域ではその窒素にプロトンが付加し、錯形成能が低下することが予想されるために、電極測定はpH8付近で行った。Fig. 1にNPOEを膜溶媒として、添加塩を加えていない膜を用いたAg⁺ISEのAg⁺濃度に対する電極応答を示す。上述の溶媒抽出の結果と比較すると、硫黄原子を持つ試薬**1b**と**2b**は高いAg⁺抽出能を示すにも関わらず、Ag⁺の濃度変化に対して殆ど応答しないことが判る。一方で、硫黄原子を持つもののうちでも、あまり抽出能が高くない**3b**や、硫黄原子を持たず、Ag⁺抽出能も低い**1a, 2a, 3a**それに**3c**は程度の差はあるものの、Ag⁺の濃度変化に対して電極応答している。これらのうち、**1a**を含む膜のAg⁺ISEが最も良好な応答を示した。

この**1a**のAg⁺ISEを用いて種々のpHで同様の測定を行ったところ、Fig. 2に示すようにpHの影響を強く受けることが判った。これは主にエチレングリコール部分の窒素原子のプロトン付加による錯形成能の低下によるものと考えられる。従って、電極測定は当初予想したpH8付近が最適であると思われる。

さらに、4種類の試薬の電極の膜溶媒を変えた場合の電位応答についても調べた(Fig. 3)。1aの電極では膜溶媒の影響はあまり受けないが、他のものでは膜溶媒によって電位応答性が大きく異なるものもある。これらの電極のうち、硫黄原子を持たない試薬をキャリアーとするものではDOSを膜溶媒とするものが比較的良好的な電位応答を示した。

4. 今後の課題

以上のように、本研究で新たに合成したポリエーテル類のうち、2、3の化合物がAg⁺ISEのニュートラルキャリアーとして期待し得るAg⁺応答性を示したが、その他のイオン選択性などのAg⁺ISEとしての基本的性質については現在検討している。これらの結果と併せて、今後さらに分子設計を行い、Ag⁺以外のイオンに対しても高いイオン応答性と選択性を持つ試薬の開発を進める予定である。

参考文献

- 1) M. G. B. Drew, D. A. Rice, and K. M. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2503. M. Kodama, T. Koike, N. Hoshiga, R. Machida, and E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 673. B. Adhikary and C. R. Lucas, *Inorg. Chem.*, **33**, 1376 (1994). D. Parker, J. -M. Lehn, and J. Rimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1517. S. Liu, C. R. Lucas, R. C. Hynes, and J. -P. Charland, *Can. J. Chem.*, **70**, 1773 (1992). K. R. Adam, M. Antolovich, D. S. Baldwin, P. A. Duckworth, A. J. Leong, L. F. Lindoy, M. McPartlin, and P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1013. L. F. Lindoy, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 1575 (1989).
- 2) H. Sakamoto, J. Ishikawa, T. Mizuno, K. Doi, and M. Otomo, *Chem. Lett.*, **1993**, 609.
- 3) H. Sakamoto, S. Ito, and M. Otomo, *Chem. Lett.*, **1995**, 37.

Table 1. Extraction (%) of metal nitrates with some ligands^a

Ligand	Extraction (%)									
	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ^b	Hg ²⁺	Tl ⁺	Pb ²⁺
1a	1	0	0	8	0	0	1	7	0	0
1b	0	0	1	43	7	0	34	21	0	12
1c	0	0	1	4	0	0	6	5	0	0
2a	1	0	1	5	0	0	4	7	0	0
2b	1	0	1	52	0	0	54	14	0	0
2c	0	0	1	6	0	0	5	5	0	0
3a	1	0	1	4	2	0	1	4	0	0
3b	0	0	2	42	1	0	6	12	0	7
3c	0	0	1	5	0	0	2	3	0	0

^aExtraction conditions: organic phase: [ligand] = 7.0×10^{-5} M, 5 ml; aqueous phase [metal nitrate] = 7.0×10^{-5} M, pH 6.0, 5 ml. The errors were less than $\pm 3\%$. ^bExtraction conditions: organic phase: [ligand] = 1.0×10^{-4} M, 5 ml; aqueous phase [Ag⁺] = 1.0×10^{-4} M, [TMAOH] = 1.0×10^{-3} M, pH 9.0, 5 ml. The errors were less than $\pm 4\%$.

Table 2. Extraction constants (K_{ex}) of ligands toward silver nitrate^a and picrate^b

Ligand	Extraction constant of AgNO ₃	Extraction constant of AgPic ^c
	(log K_{ex})	(log K_{ex})
1a	5.5 \pm 0.2	8.4 \pm 0.2
1b	6.7 \pm 0.1	8.8 \pm 0.1
1c	5.7 \pm 0.1	8.1 \pm 0.1
2a	5.5 \pm 0.1	8.3 \pm 0.2
2b	7.1 \pm 0.1	9.2 \pm 0.1
2c	5.7 \pm 0.2	8.3 \pm 0.2
3a	5.1 \pm 0.1	7.8 \pm 0.2
3b	5.8 \pm 0.2	8.2 \pm 0.2
3c	5.2 \pm 0.1	7.6 \pm 0.1

Extraction conditions: organic phase: [Ligand] = 1.0×10^{-4} – 3.0×10^{-3} M; aqueous phase: [AgNO₃] = 1.0×10^{-4} M, [TMAOH] = 1.0×10^{-3} M, pH 9.0. ^bExtraction conditions: organic phase: [Ligand] = 1.0×10^{-5} – 1.8×10^{-4} M; aqueous phase: [AgNO₃] = 1.0×10^{-4} M, [picric acid] = 2.0×10^{-4} M, pH 9.0. ^cAgPic is silver picrate.

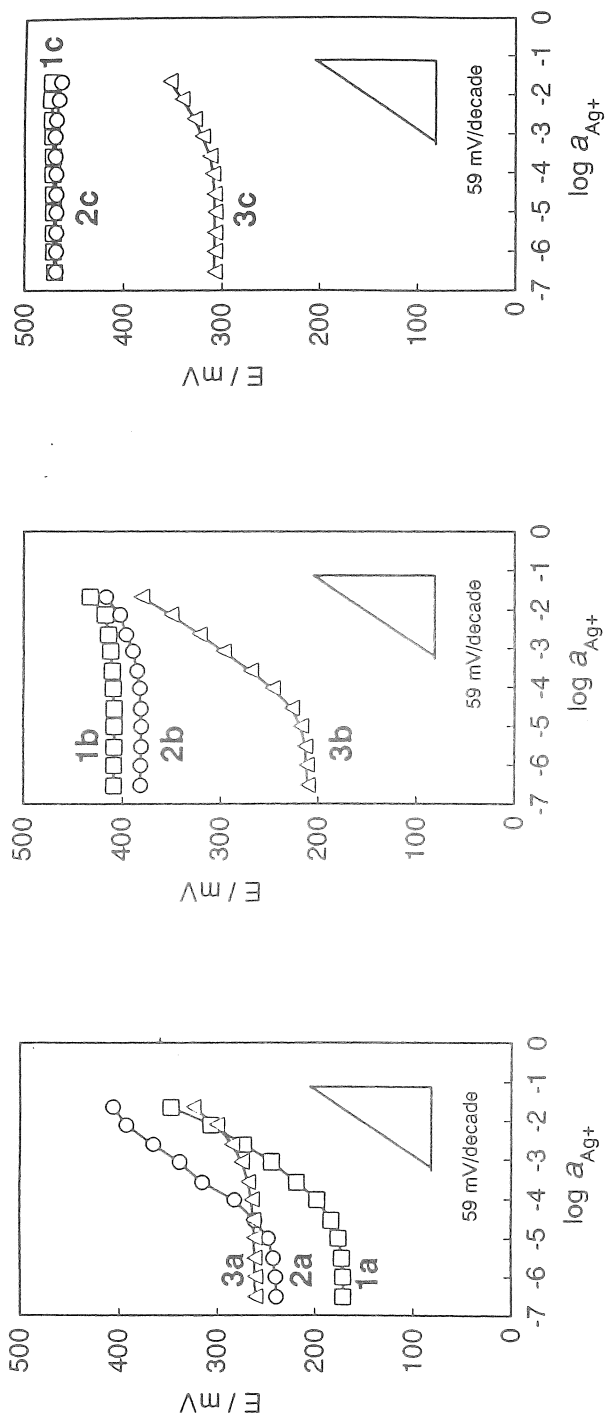


Fig. 1 Potential response of Ag^+ -ISE based on polyether membranes containing NPOE as membrane solvent

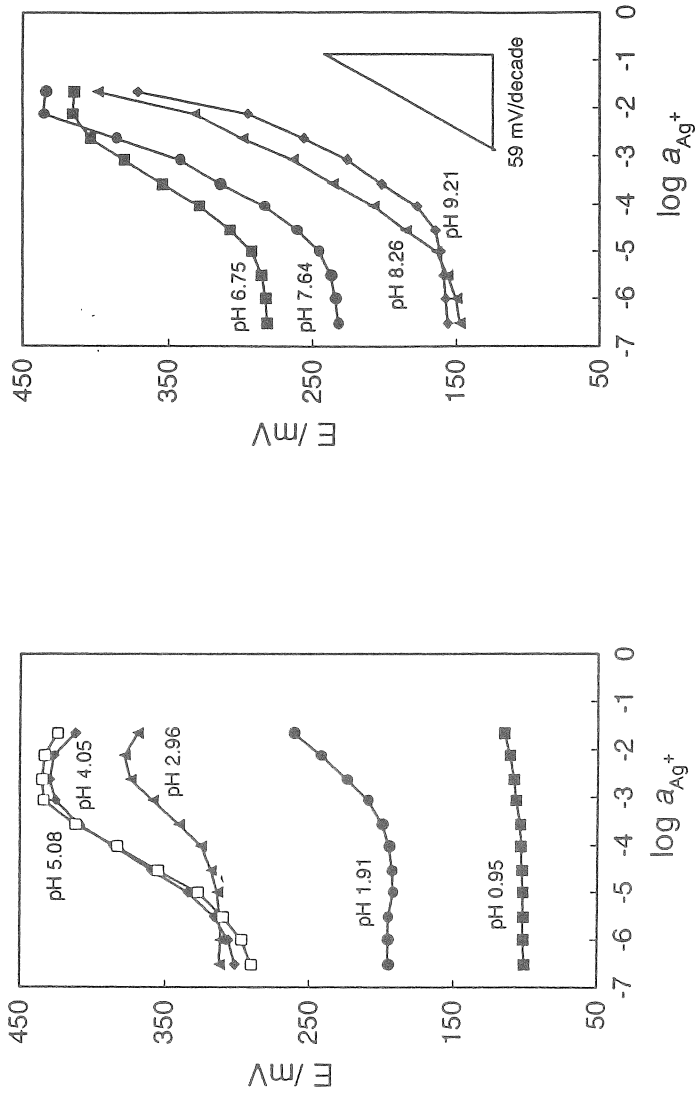


Fig. 2 Potential response of Ag^+ -ISE based on 1a at various pH of the solution

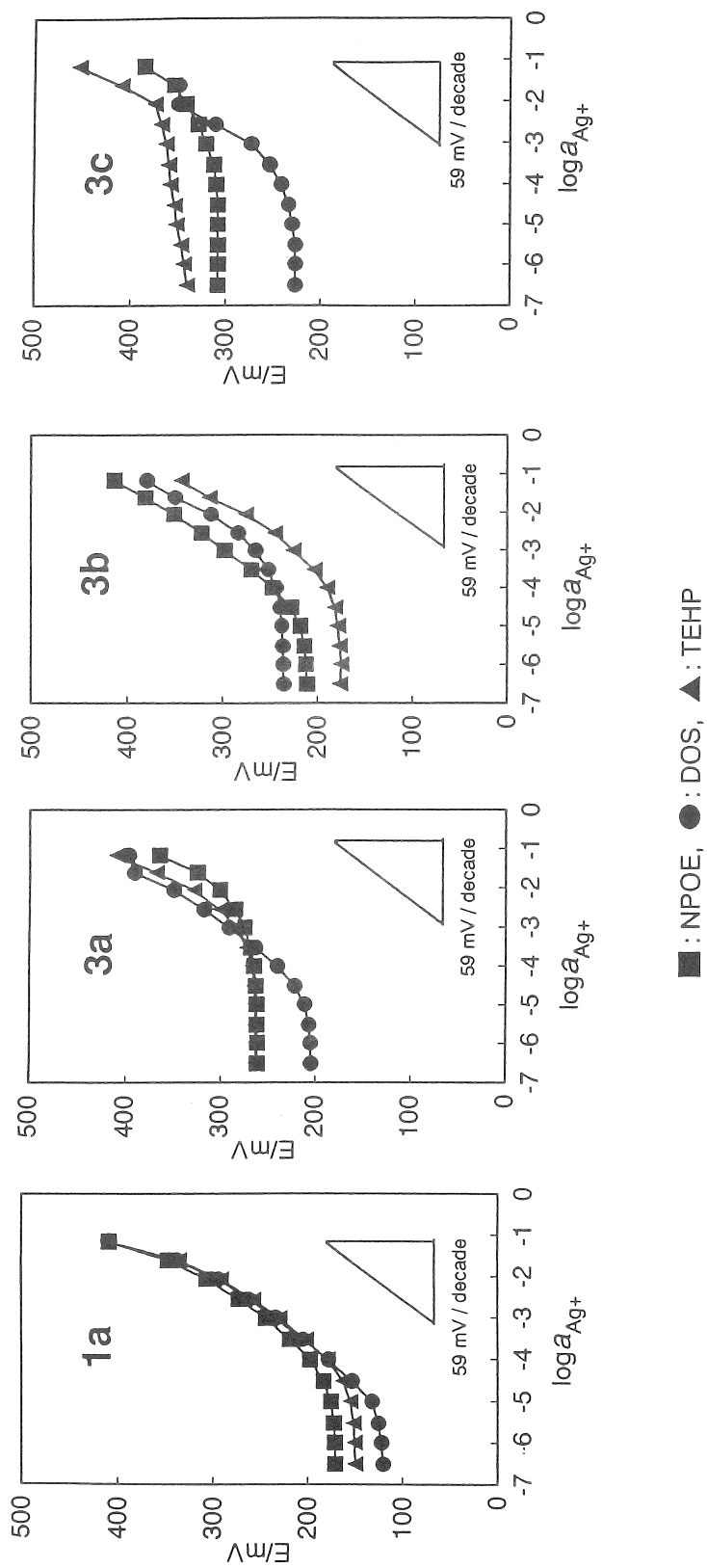


Fig. 3 Potential response of Ag^+ -ISE of polyether membranes containing different plasticizers.

No. 9409

Development of Highly Ion Selective Organic Reagents and Their Application on Metal Ion Separation and Determination

Hidefumi Sakamoto

Department of Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466

Summary

Polyether derivatives incorporating oxygen atom, which is hard donor atom, are well known to associate with hard metal ions, such as alkali metal and alkaline earth metal ions. On the other hand, soft metal ions, especially, class *b* group metal ions, form stable complexes with polythioethers and/or polyamines, that is, soft metal ions prefer to soft donor atoms, such as sulfur and nitrogen atoms. A few mixed-donor acyclic polyethers containing sulfur and nitrogen atoms have been presented.

In this study, nine simple acyclic polyethers, 1-3, incorporating oxygen, nitrogen and/or sulfur atoms, and bearing heterocyclic groups at both ends of the polyether chain were synthesized. The solvent extraction of some heavy metal ions with these polyethers were carried out to estimate the metal ion complexabilities of the compounds. And some polyethers having metal ion extractability were employed as the neutral carriers for ion-selective electrodes.

